

## 基板表面処理方法及び基板表面処理装置

### 発明の背景

#### 発明の技術分野

この発明は、基板表面処理方法及び基板処理装置に関するもので、更に詳細には、レジストパターンが形成された例えば半導体ウエハやLCD用ガラス基板等の被処理基板の表面処理方法及びその装置に関するものである。

#### 関連技術の記載

一般に、半導体デバイスの製造工程においては、被処理基板としての半導体ウエハやLCD用ガラス基板等（以下にウエハ等という）にフォトレジストを塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してフォトレジストに転写し、これを現像処理し、その後、ウエハ等からフォトレジストを除去する一連の処理が施されている。

また、上記処理の過程において、薬液例えば希フッ酸水（DHF）を用いてウエハ等の表面の酸化膜をエッチングにより除去した後、ウエハ等に洗浄処理及び乾燥処理を施している。この場合、DHFによりエッチングが行われたウエハ等の表面は疎水性であるため、その状態のまま洗浄処理及び乾燥処理を行うと、ウエハ等の表面にウォーターマークが生成され、歩留まりの低下を招く。

そこで、従来では、DHFエッチングの後に、ウエハ等をオゾン水に浸漬してウエハ等の表面に酸化膜を形成して疎水性の表面を親水性の表面にし、その後、乾燥用溶媒例えばイソプロピル・アルコール（IPA）の蒸気を用いて乾燥している（特開平9-190994号公報参照）。このように、ウエハ等の表面に酸化膜を形成して疎水性の表面を親水性の表面にすると共に、IPAの蒸気を用いて乾燥することによりウォーターマークの発生を抑制することができ、歩留まりの向上を図ることができる。

しかしながら、ウエハ等にレジストパターンが形成されている場合は、IPAの蒸気をウエハ等に接触させると、IPAによってレジストが溶融されて、レジ

ストパターンが破壊され、品質の低下及び歩留まりの低下をきたすという問題があった。また、オゾン水中のオゾン濃度が高いと、レジストが溶解し、上述と同様にレジストパターンが破壊され、品質の低下及び歩留まりの低下をきたす恐れもある。

### 発明の概要

この発明は上記事情に鑑みなされたもので、レジストパターンを崩さず、かつウォーターマークの発生を抑制して品質及び歩留まりの向上を図れるようにした基板表面処理方法及び基板表面処理装置を提供することを目的とするものである。

本発明の第1の特徴は、レジストパターンが形成された被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、前記被処理基板にリノス液を供給して被処理基板表面を洗浄するリノス工程と、前記被処理基板にオゾン水を供給して被処理基板の表面を親水性にすべく酸化膜を形成する親水化処理工程と、前記被処理基板表面に付着する水分を除去する乾燥工程とを有することである。

したがって、レジストパターンが形成された被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜をエッティングにより除去した後、被処理基板にリノス液を供給して被処理基板表面を洗浄し、被処理基板に所定濃度のオゾン水を供給して被処理基板の表面酸化膜を形成して被処理基板表面を親水性にするので、ウォーターマークの発生を抑制することができる。

本発明の第2の特徴は、前記乾燥工程は、前記被処理基板に対して乾燥気体を供給することによって行われることである。従って、レジストパターンを破壊すことなく効率よく乾燥することができる。

本発明の第3の特徴は、前記乾燥工程は、前記被処理基板を回転することによって行われることである。従って、レジストパターンを破壊することなく効率よく乾燥することができる。

本発明の第4の特徴は、上記親水化処理工程におけるオゾン水の濃度が、0.

5～10 ppmであることである。従って、オゾン水によるレジストの溶解を防止することができると共に、親水化に必要な膜厚の酸化膜を形成することができる。

本発明の第5の特徴は、レジストパターンが形成された被処理基板とレジストパターンが形成されない被処理基板に分けて別の処理工程を選択して行う基板表面処理方法であって、レジストパターンが形成された被処理基板の処理は、被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、前記被処理基板にリノス液を供給して被処理基板表面を洗浄するリノス工程と、前記被処理基板にオゾン水を供給して被処理基板の表面を親水性にすべく酸化膜を形成する親水化処理工程と、前記被処理基板表面に付着する水分を除去する乾燥工程とを有し、レジストパターンが形成されない被処理基板の処理は、被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、前記被処理基板にリノス液を供給して被処理基板表面を洗浄するリノス工程と、前記被処理基板に乾燥用溶媒を供給して被処理基板表面に付着する水分を除去する乾燥工程とを有することである。

従って、レジストパターンが形成された被処理基板は、被処理基板に所定濃度のオゾン水を供給して被処理基板の表面酸化膜を形成して被処理基板表面を親水性にするので、ウォーターマークの発生を抑制することができる。一方、レジストパターンが形成されない被処理基板は、薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜をエッティングにより除去し、被処理基板にリノス液を供給して被処理基板表面を洗浄した後、被処理基板に乾燥用溶媒を供給して被処理基板表面に付着する水分を除去するので、ウォーターマークの発生を抑制することができると共に、効率よく乾燥することができる。したがって、レジストパターンの形成の有無によって選択して最適の処理ができるので、処理効率の向上が図れる。

本発明の第6の特徴は、前記レジストパターンが形成された被処理基板の処理における前記乾燥工程は、前記被処理基板に対して乾燥気体を供給することによって行われることである。従って、レジストパターンを破壊することなく効率よく乾燥することができる。

本発明の第7の特徴は、前記レジストパターンが形成された被処理基板の処理

における前記乾燥工程は、前記被処理基板を回転することによって行われることである。従って、レジストパターンを破壊することなく効率よく乾燥することができる。

本発明の第8の特徴は、被処理基板を収容する処理容器と、前記処理容器内の前記被処理基板に酸化膜除去用の薬液を供給する薬液供給系と、前記処理容器内の前記被処理基板に洗浄用のリノン液を供給するリノン液供給系と、前記処理容器内の前記被処理基板にオゾン水を供給するオゾン水供給系と、前記処理容器内の前記被処理基板を乾燥する基板乾燥系と、前記処理容器内の前記被処理基板に乾燥用溶媒を供給する乾燥用溶媒供給系と、前記処理容器内にレジストパターンが形成された被処理基板を収容するときは、前記オゾン水供給系と基板乾燥系とを作動させる作動信号を出力し、前記処理容器内にレジストパターンが形成されない被処理基板を収容するときは、前記オゾン水供給系と基板乾燥系に代えて、前記乾燥用溶媒供給系を作動させる作動信号を出力するコントローラと、を具備することである。

従って、処理室内にレジストパターンが形成された被処理基板を収容するときは、オゾン水供給系と基板乾燥系に作動信号を伝達し、処理室内にレジストパターンが形成されない被処理基板を収容するときは、オゾン水供給系と乾燥用溶媒供給系に作動信号を伝達するコントローラを具備するので、レジストパターンが形成された被処理基板は、被処理基板に所定濃度のオゾン水を供給して被処理基板の表面酸化膜を形成して被処理基板表面を親水性にすることができ、ウォーターマークの発生を抑制することができる。一方、レジストパターンが形成されない被処理基板は、薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜をエッチングにより除去し、被処理基板にリノン液を供給して被処理基板表面を洗浄した後、被処理基板に乾燥用溶媒を供給して被処理基板表面に付着する水分を除去するので、ウォーターマークの発生を抑制することができると共に、効率よく乾燥することができる。したがって、レジストパターンの形成の有無によって選択して最適の処理ができるので、処理効率の向上が図れる。

本発明の第9の特徴は、前記基板乾燥系は、前記処理容器内に乾燥気体を供給する乾燥気体供給系であることである。従って、レジストパターンを破壊するこ

となく効率よく乾燥することができる。

本発明の第10の特徴は、前記リンス液供給系は、洗浄用リンス液の供給源から前記処理容器に接続される供給管を有し、前記薬液供給系は、酸化膜除去用の薬液を貯留する薬液源とこの薬液供給源から前記供給管に接続される薬液管とを有し、前記オゾン水供給系は、オゾン水源とこのオゾン水源から前記供給管に接続されるオゾン水管とを有していることである。従って、エッティング工程、リンス工程、親水化処理工程を効率よく実施することができる。

本発明の第11の特徴は、前記基板乾燥系は、前記被処理基板を回転する回転乾燥系であることである。従って、レジストパターンを破壊することなく効率よく乾燥することができる。

本発明の第12の特徴は、前記リンス液供給系は、洗浄用リンス液の供給源から前記処理容器に接続される供給管を有し、前記薬液供給系は、酸化膜除去用の薬液を貯留する薬液源とこの薬液供給源から前記供給管に接続される薬液管とを有し、前記オゾン水供給系は、オゾン水源とこのオゾン水源から前記供給管に接続されるオゾン水管とを有していることである。従って、エッティング工程、リンス工程、親水化処理工程を効率よく実施することができる。

本発明の第13の特徴は、前記処理容器は、内部で液処理を行う液処理容器と、内部で乾燥処理を行う乾燥処理容器とを含むことである。

本発明の第14の特徴は、前記液処理容器の上部に前記乾燥処理容器が配設され、前記液処理容器内の液処理室と前記乾燥処理容器内の乾燥処理室とは、前記液処理容器と前記乾燥処理容器との間に設けられた連通口を通じて接続されていることである。このように構成することにより、液処理容器内で被処理基板にエッティング処理、リンス処理及びオゾン水による親水化処理を施した後、被処理基板を乾燥処理容器内に移動して乾燥処理することができるので、被処理体は外気に触れずにエッティング処理、リンス処理、親水化処理及び乾燥処理を行うことができる。したがって、被処理基板に酸化膜が再度付着する心配がなく、また、パーティクルが付着する心配もない。

本発明の第15の特徴は、前記処理容器は、内部で液処理を行う液処理容器と内部で乾燥処理を行う乾燥処理容器とを含むことである。

本発明の第 16 の特徴は、前記液処理容器は、前記乾燥処理容器の内側に挿抜可能に配設され、液処理時には、前記液処理容器が前記被処理基板を収容して液処理を行い、乾燥処理時には、前記液処理容器が前記被処理基板を収容する位置から後退するとともに、前記乾燥処理容器が前記処理基板を収容して乾燥処理を行うことである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、この発明に係る基板表面処理装置の第 1 の実施の形態を示す概略断面図である。

図 2 は、第 1 の実施の形態におけるエッチング処理工程を示す概略断面図である。

図 3 は、第 1 の実施の形態におけるリッス処理工程を示す概略断面図である。

図 4 は、第 1 の実施の形態における親水化（酸化膜形成）処理工程を示す概略断面図である。

図 5 は、第 1 の実施の形態における乾燥処理工程を示す概略断面図である。

図 6 は、第 1 の実施の形態の処理手順を示すフローチャートである。

図 7 は、この発明に係る基板表面処理装置の第 2 の実施の形態を示す概略断面図である。

図 8 は、第 2 の実施の形態におけるレジストパターンが形成されないウエハの乾燥工程を示す概略断面図である。

図 9 は、第 2 の実施の形態の処理手順を示すフローチャートである。

図 10 A は、この発明に係る基板表面処理装置の第 3 の実施の形態を示す概略断面図である。

図 10 B は、図 10 A において内筒体を待機位置へ後退させた状態を示す図である。

図 11 は、第 3 の実施の形態の処理手順を示すフローチャートである。

図 12 は、この発明に係る基板表面処理装置を適用した処理システムを示す概

略平面図である。

図13は、酸化膜の膜厚とオゾン水のリノス処理時間との関係を示すグラフである。

図14は、オゾン水の濃度とオゾン水の立上り時間との関係を示すグラフである。

### 発明の実施の形態

以下に、この発明の実施の形態を図1ないし図14に基づいて詳細に説明する。ここでは、この発明に係る基板表面処理装置をレジストパターンが形成された半導体ウエハ（以下にウエハという）のエッチング、洗浄及び乾燥処理を行う処理装置に適用した場合について説明する。

#### 第一実施形態

図1は、この発明に係る基板表面処理装置の第一実施形態を示す概略断面図である。

上記処理装置は、ウエハWを収容する処理室である処理槽1と、この処理槽1の上方に位置するウエハWを収容する乾燥室2と、処理槽1内のウエハWに酸化膜除去用の薬液例えは希フッ酸水（DHF）を供給する薬液供給手段3と、処理槽1内のウエハWに洗浄用のリノス液を供給するリノス液供給手段4と、処理槽1内のウエハWにオゾン水を供給するオゾン水供給手段5と、乾燥室2内に例えは窒素ガス（N<sub>2</sub>ガス）や清浄空気等の乾燥气体を供給する乾燥气体供給手段6と、薬液供給手段3、リノス液供給手段4、オゾン水供給手段5及び乾燥气体供給手段6や後述するウエハガイド7、容器カバー昇降機構8、シャッタ9等に制御（作動）信号を伝達する制御手段例えは中央演算処理装置10（以下にCPU10という）とを具備している。

この場合、上記処理槽1は、ウエハWを収容する内槽1aと、この内槽1aの上端開口の外周部を包囲する外槽1bとで構成されている。また、内槽1aの底部には、ドレンロ1cが設けられており、このドレンロ1cにドレン弁1dを介

設したドレン管 1 e が接続されている。また、外槽 1 b の底部には、排水口 1 f が設けられており、この排水口 1 f に開閉弁 1 g を介設した排水管 1 h が接続されている。

また、処理槽 1 の内槽 1 a 内の下部側には供給ノズル 1 1 が配設されている。この供給ノズル 1 1 は、主供給管 1 2 を介して rins 液である純水 (D I W) の供給源 4 a に接続されている。主供給管 1 2 における純水供給源 4 a 側には第 1 の開閉弁 V 1 が介設されており、これら純水供給源 4 a、主供給管 1 2、第 1 の開閉弁 V 1 及び供給ノズル 1 1 によって rins 液供給手段 4 が形成されている。

また、主供給管 1 2 の途中には切換開閉弁 V 0 が介設されており、この切換開閉弁 V 0 に接続する薬液供給管 1 3 を介して薬液例えばフッ酸水 (H F) の供給タンク 3 a が接続されている。なお、薬液供給管 1 3 にはポンプ 3 b が介設されている。これら供給タンク 3 a、薬液供給管 1 3、ポンプ 3 b、切換開閉弁 V 0、主供給管 1 2 及び供給ノズル 1 1 によって薬液供給手段 3 が形成されている。この場合、主供給管 1 2 内を流れる純水と供給タンク 3 a から供給される H F とが混合されて所定濃度の薬液 (D H F) が供給ノズル 1 1 から処理槽 1 内に供給されるように構成されている。

また、主供給管 1 2 における第 1 の開閉弁 V 1 と切換開閉弁 V 0との間には、オゾン水供給管 1 4 を介してオゾン水生成器 5 a が接続されている。なお、オゾン水供給管 1 4 には、第 2 の開閉弁 V 2 が介設されている。これらオゾン水生成器 5 a、第 2 の開閉弁 V 2、オゾン水供給管 1 4、主供給管 1 2 及び供給ノズル 1 1 によりオゾン水供給手段 5 が形成されている。この場合、オゾン水生成器 5 a によって生成されたオゾン (O 3) 水と主供給管 1 2 を流れる純水とによって供給ノズル 1 1 から所定濃度例えば 1 0 p p m 以下のオゾン水が供給されるようになっている。ここで、オゾン水の濃度を 1 0 p p m 以下とした理由は、オゾン水の濃度が 1 0 p p m より高いとウエハ W 表面のレジストが溶解する恐れがあるからである。なお、オゾン水の濃度を 0. 5 ~ 1 0 p p m とすることにより、ウエハ W の表面を親水性にするのに必要な膜厚例えば 6 ~ 1 0 Å の酸化膜を形成することができる。

一方、乾燥室 2 は、複数例えば 5 0 枚のウエハ W を収容可能な大きさを有する

と共に、上端部に搬入・搬出口 15 を有する容器本体 16a と、この容器本体 16a の上端に形成された搬入・搬出口 15 を開放又は閉鎖する容器カバー 16b とで主に構成されている。この場合、容器カバー 16b は、例えば断面逆U字状に形成され、昇降機構 8 によって昇降可能に形成されている。昇降機構 8 は、CPU 10 に接続されている。CPU 10 からの制御（作動）信号により、昇降機構 8 が作動して、容器カバー 16b が開放又は閉鎖されるように構成されている。そして、容器カバー 16b が上昇した際には、搬入・搬出口 15 は開放され、容器本体 16a に対してウエハWを搬入できる状態となる。容器本体 16a にウエハWを搬入して収容した後、容器カバー 16b が下降することで、搬入・搬出口 15 が塞がれる。この場合、容器本体 16a と容器カバー 16b の間の隙間は、リップ式のOリング 17a によって密封されるように構成されている。

また、上記ウエハガイド 7 は、図 1 に示すように、ガイド部 7a と、このガイド部 7a に水平状態に固定された互いに平行な 3 本の保持部材 7b, 7c, 7d とで主に構成されており、各保持部材 7b, 7c, 7d に、ウエハWの周縁下部を保持する溝（図示せず）が等間隔に 50箇所形成されている。したがって、ウエハガイド 7 は、50枚のウエハWを等間隔で配列させた状態で保持することができる。また、ウエハガイド 7 は、ガイド部 7a に連なるシャフト 7e が容器カバー 16b の頂部に設けられた透孔 16c 内に摺動可能に貫通されており、透孔 16c とシャフト 7eとの間には、伸縮式のOリング 17b が介在されて、乾燥室 2 内の気水密が維持できるように構成されている。なお、ウエハガイド 7 の昇降機構（図示せず）は CPU 10 に接続されており、CPU 10 からの制御（作動）信号によって作動し得るように構成されている。

また、処理槽 1 と乾燥室 2 とは連通口 15a を介して連設されており、連通口 15a に開閉手段であるシャッタ 9 が開閉可能に配設されており、このシャッタ 9 によって処理槽 1 と乾燥室 2 が遮断されるように構成されている。この場合、シャッタ 9 の駆動部 9a は CPU 10 に接続されており、CPU 10 からの制御（作動）信号によって連通口 15a を開閉し得るように構成されている。

上記乾燥気体供給手段 6 は、乾燥室 2 内の上部側に配設されるガス供給ノズル 11A と、このガス供給ノズル 11A にガス供給管 18 を介して接続する乾燥気

体例えはN<sub>2</sub>ガスの供給源6aと、ガス供給管18に介設される第3の開閉弁V3とで主要部が構成されている。この場合、ガス供給管18には、温度調整器6bが介設されており、この温度調整器6bによってホットN<sub>2</sub>ガスが生成されるようになっている。この温度調整器6bと第3の開閉弁V3は、CPU10からの制御（作動）信号によって作動し得るように構成されている。

なお、上記薬液供給手段3、リンス液供給手段4、オゾン水供給手段5及び乾燥気体供給手段6やウエハガイド7、容器カバー昇降機構8、シャッタ9等は、CPU10に予めプログラムされた記憶情報に基いて制御されるようになっている。

次に、上記処理装置を用いたウエハWの処理の手順を、図2ないし図5に示す概略断面図と図6に示すフローチャートを参照して説明する。

まず、図示しないウエハ搬送手段によって搬送された複数例えは50枚のウエハWを、処理装置の上方に上昇するウエハガイド7に受け渡し、次いで、ウエハガイド7が下降した後、容器カバー16bが閉鎖してウエハWを処理槽1内に収容する。処理槽1内にウエハWを収容した状態において、最初に、ポンプ3bを作動させると共に、第1の開閉弁V1を開放し、切換開閉弁V0を薬液供給タンク3a側に切り換えて処理槽1内に収容されるウエハWに薬液（DHF）を供給し、DHFによりエッチング処理を施して、ウエハW表面の酸化膜を除去する（ステップ6-1）{図2参照}。次に、ポンプ3bを停止すると共に、切換開閉弁V0を純水供給源4a側のみに切り換えて処理槽1内に収容されるウエハWにリンス液（DIW）を供給すると共に、外槽1bにオーバーフローさせながらウエハW表面を洗浄する（ステップ6-2）{図3参照}。ウエハWを洗浄した後、第2の開閉弁V2を開放してオゾン水生成器5aによって生成されたオゾン（O<sub>3</sub>）水を主供給管12に流し、供給ノズル11から所定濃度例えは10ppm以下のオゾン（O<sub>3</sub>）水を供給すると共に、外槽1bにオーバーフローさせながらウエハWに供給してウエハW表面に酸化膜（膜厚：6～10Å）を形成し、ウエハW表面を親水性にする（ステップ6-3）{図4参照}。

上記のようにして、ウエハW表面の酸化膜を除去するエッチング処理、ウエハW表面を洗浄するリンス処理及びウエハW表面に酸化膜を形成する親水化処理を

行った後、ウエハガイド7を上昇させてウエハWを処理槽1の上方の乾燥室2内に移動する。このとき、シャッタ9が閉鎖位置に移動して乾燥室2と処理槽1とが遮断されると共に、乾燥室2内が密閉される。この状態で、第3の開閉弁V3が開放すると共に、温度調整器6bが作動してN2ガス供給源6aから乾燥室2内にホットN2ガスが供給されて、ウエハWの乾燥が行われる（ステップ6-4）{図5参照}。この乾燥工程では、ウエハW表面が親水性であるので、ウエハW表面にウォーターマークが生じる恐れがない。

上記のようにして乾燥処理を行った後、昇降機構8を作動させて、容器カバー16bを上昇して、容器本体16aの搬入・搬出口15を開閉した後、ウエハガイド7を上昇して、ウエハWを乾燥室2の上方に搬出する。そして、図示しないウエハ搬送手段にウエハWを受け渡して、次の処理部に搬送する。

## 第二実施形態

図7は、この発明に係る基板表面処理装置の第二実施形態を示す概略断面図である。

第二実施形態は、レジストパターンが形成されたウエハWと、レジストパターンが形成されないウエハWとを効率よく処理できるようにした場合である。

第二実施形態の処理装置は、上記第一実施形態の処理装置に加えて、乾燥室2内に乾燥用溶媒例えばイソプロピル・アルコール（IPA）蒸気又はIPAとガスの混合ガスの供給ノズル11Bを配設し、このIPA供給ノズル11BとIPA供給源19aとをIPA供給管19bを介して接続し、IPA供給管19bに第4の開閉弁V4を介設した場合である。これらIPA供給ノズル11B、IPA蒸気又はIPAを含んだガスの供給源19a、IPA供給管19b及び第4の開閉弁V4によってIPA供給手段19が形成されている。また、第4の開閉弁V4は、CPU10からの制御（作動）信号により開閉動作し得るように構成されている。

第二実施形態において、その他の部分は、上記第一実施形態と同様であるので、同一部分には同一符号を付して、説明は省略する。

次に、第二実施形態における処理手順について、図2ないし図5及び図8に示す概略断面図と図9に示すフローチャートを参考して説明する。

第二実施形態においては、まず、処理されるウエハWがレジストパターンが形成されているか否かが判別され（ステップ9-1）、ウエハWにレジストパターンが形成されている場合は、上記第一実施形態と同様に、処理される。すなわち、処理槽1内にウエハWを収容した状態において、最初に、ポンプ3bを作動させると共に、第1の開閉弁V1を開放し、切換開閉弁V0を薬液供給タンク3a側に切り換えて処理槽1内に収容されるウエハWに薬液（DHF）を供給し、DHFによりエッティング処理を施して、ウエハW表面の酸化膜を除去する（ステップ9-2）{図2参照}。次に、ポンプ3bを停止すると共に、切換開閉弁V0を純水供給源4a側のみに切り換えて処理槽1内に収容されるウエハWに rins 液（DIW）を供給すると共に、外槽1bにオーバーフローさせながらウエハW表面を洗浄する（ステップ9-3）{図3参照}。ウエハWを洗浄した後、第2の開閉弁V2を開放してオゾン水生成器5aによって生成されたオゾン（O3）水を主供給管12に流し、供給ノズル11から所定濃度例えば10ppm以下のオゾン（O3）水を供給すると共に、外槽1bにオーバーフローさせながらウエハWに供給してウエハW表面に酸化膜（膜厚：6～10Å）を形成し、ウエハW表面を親水化する（ステップ9-4）{図4参照}。

上記のようにして、ウエハW表面の酸化膜を除去するエッティング処理、ウエハW表面を洗浄する rins 処理及びウエハW表面に酸化膜を形成する親水化処理を行った後、ウエハガイド7によってウエハWを乾燥室2内に移動する。この状態で、第3の開閉弁V3が開放すると共に、温度調整器6bが作動してN2ガス供給源6aから乾燥室2内にホットN2ガスが供給されて、ウエハWの乾燥が行われる（ステップ9-5）{図5参照}。この乾燥工程では、ウエハW表面が親水性であるので、ウエハW表面にウォーターマークが生じる恐れがない。

一方、レジストパターンが形成されないウエハWは、レジストパターンが形成されたウエハWと同様に、エッティング処理（ステップ9-6）{図2参照}された後、 rins 処理される（ステップ9-7）{図3参照}。そして、 rins 処理を行った後、ウエハガイド7によってウエハWを乾燥室2内に移動する。この状態で、第4の開閉弁V4が開放してIPA供給源19aから乾燥室2内にIPAの蒸気が供給されて、ウエハWの乾燥が行われる（ステップ9-8）{図8参

照）。この乾燥工程では、ウエハW表面に付着する水分をIPAの蒸気で置換しながら乾燥するので、ウエハW表面にウォーターマークが生じる恐れがない。

### 第三実施形態

図10Aは、この発明に係る基板表面処理装置の第三実施形態を示す概略断面図である。

第三実施形態は、ウエハWのエッチング処理、リノス処理、親水化処理及び乾燥処理を、2つの室の切り換えにより行えるようにした場合である。

第三実施形態における処理装置20は、図10Aに示すように、ウエハWを保持する回転可能な保持手段例えばロータ21と、このロータ21を水平軸を中心として回転駆動する駆動手段であるモータ22と、ロータ21にて保持されたウエハWを包囲する容器である2つの室を形成する内チャンバ23、外チャンバ24と、内チャンバ23を構成する内筒体25と外チャンバ24を構成する外筒体26をそれぞれウエハWの包囲位置とウエハWの包囲位置から離れた待機位置に切り換え移動する移動手段例えば第1、第2のシリンドラ27、28及びウエハWをロータ21に受け渡すと共に、ロータ21から受け取るウエハ受渡ハンド29とを具備している。また、内チャンバ23内には第1の供給ノズル11Cが配設されており、この第1の供給ノズル11Cには、上記第一実施形態と同様に形成されるリノス液供給手段4、薬液供給手段3及びオゾン水供給手段5が接続されている。また、外チャンバ24内には、第2の供給ノズル11Dが配設されており、この第2の供給ノズル11Dには、上記第二実施形態と同様に第4の開閉弁V4を介設したIPA供給管19bを介してIPA供給源19aが接続されている。

上記のように構成される処理装置におけるモータ22、各供給手段3、4、5、6、19の第1、第2及び第4の開閉弁V1、V2、V4、切換開閉弁V0、ウエハ受渡ハンド29等は、CPU10からの制御（作動）信号に基いて制御されるように構成されている。

なお、モータ22は過熱される虞があるので、モータ22には、過熱を抑制するための冷却手段37が設けられている。この冷却手段37は、図10Aに示すように、モータ22の周囲に配管される循環式冷却パイプ37aと、この冷却パ

イプ37aの一部と冷却水供給パイプ37bの一部を配設して、冷却パイプ37a内に封入される冷媒液を冷却する熱交換器37cとで構成されている。この場合、冷媒液は、万一漏洩してもモータ22が漏電しないような電気絶縁性でかつ熱伝導性の良好な液、例えばエチレングリコールが使用されている。また、この冷却手段37は、図示しない温度センサによって検出された信号に基いて作動し得るように上記CPU30によって制御されている。

一方、処理室例えれば内チャンバ23は、第1の固定壁34と、この第1の固定壁34と対峙する第2の固定壁38と、これら第1の固定壁34及び第2の固定壁38との間にそれぞれ第1及び第2のシール部材40a, 40bを介して係合する内筒体25とで形成されている。すなわち、内筒体25は、移動手段である第1のシリンダ27の伸張動作によってロータ21とウエハWを包囲する位置まで移動されて、第1の固定壁34との間に第1のシール部材40aを介してシールされると共に、第2の固定壁38との間に第2のシール部材40bを介してシールされた状態で内チャンバ23を形成する。また、第1のシリンダ27の収縮動作によって、図10Bに示すように、固定筒体36の外周側位置（待機位置）に移動されるように構成されている。この場合、内筒体25の先端開口部は第1の固定壁34との間に第2のシール部材40bを介してシールされ、内筒体25の基端部は固定筒体36の中間部に周設されたフランジ部36aに第1のシール部材40aを介してシールされて、内チャンバ23内に残存する薬液の雰囲気が外部に漏洩するのを防止している。

また、外チャンバ24は、待機位置に移動された内筒体25との間に第2のシール部材40bを介在する第1の固定壁34と、第2の固定壁38と、第2の固定壁38との間に第3のシール部材40c、内筒体25との間に第4のシール部材40dを介して係合する外筒体26とで形成されている。すなわち、外筒体26は、移動手段である第2のシリンダ28の伸張動作によってロータ21とウエハWを包囲する位置まで移動されて、第2の固定壁38との間に第3のシール部材40cを介してシールされると共に、内筒体25の先端部との間に外筒体26の基端部内方に位置する第4のシール部材40dを介してシールされた状態で、外チャンバ24を形成する。また、第2のシリンダ28の収縮動作によって固定

筒体 3 6 の外周側位置（待機位置）にも移動されるように構成されている。この場合、外筒体 2 6 と内筒体 2 5 の基端部間には第 4 のシール部材 4 0 d が介在されて、シールされている。したがって、内チャンバ 2 3 の内側雰囲気と、外チャンバ 2 4 の内側雰囲気とは、互いに気水密な状態に離隔があるので、両チャンバ 2 3, 2 4 内の雰囲気が混じることなく、異なる処理流体が反応して生じるクロスコンタミネーションを防止することができる。

上記のように構成される内筒体 2 5 と外筒体 2 6 は共に一端に向かって拡開するテーパ状に形成されており、同一水平線上に対峙する第 1 の固定壁 3 4、第 2 の固定壁 3 8 及び装置側壁（図示せず）に架設された互いに平行な複数（例えば 3 本）のガイドレール（図示せず）に沿って摺動可能に取り付けられており、上記第 1 及び第 2 のシリンダ 2 7, 2 8 の伸縮動作によって同一軸心上を互いに出没可能及び重合可能に形成されている。このように内筒体 2 5 及び外筒体 2 6 を、一端に向かって拡開するテーパ状に形成することにより、処理時に内筒体 2 5 又は外筒体 2 6 内でロータ 2 1 が回転されたときに発生する気流が拡開側へ渦巻き状に流れ、内部の薬液等が拡開側へ排出し易くすることができる。また、内筒体 2 5 と外筒体 2 6 とを同一軸線上に重合する構造とすることにより、内筒体 2 5 と外筒体 2 6 及び内チャンバ 2 3 及び外チャンバ 2 4 の設置スペースを少なくすことができると共に、装置の小型化が図れる。

次に、第三実施形態の処理手順について、図 1 1 に示すフローチャートを参照して説明する。

第三実施形態においては、第二実施形態と同様に、まず、処理されるウエハ W がレジストパターンが形成されているか否かが判別され（ステップ 1 1 - 1）、ウエハ W にレジストパターンが形成されている場合は、上記第一及び第二実施形態と同様に、処理される。すなわち、内チャンバ 2 3 内にウエハ W を収容した状態において、最初に、ポンプ 3 b を作動させると共に、第 1 の開閉弁 V 1 を開放し、切換開閉弁 V 0 を薬液供給タンク 3 a 側に切り換えてロータ 2 1 と共に回転するウエハ W に薬液（DHF）を供給し、DHF によりエッティング処理を施して、ウエハ W 表面の酸化膜を除去する（ステップ 1 1 - 2）。次に、ポンプ 3 b を停止すると共に、切換開閉弁 V 0 を純水供給源 4 a 側のみに切り換えてロータ 2 1

と共に回転するウエハWにリノス液(DIW)を供給してウエハW表面を洗浄する(ステップ11-3)。ウエハWを洗浄した後、第2の開閉弁V2を開放してオゾン水生成器5aによって生成されたオゾン(O3)水を主供給管12に流し、供給ノズル11から所定濃度例えば10ppm以下のオゾン(O3)水をウエハWに供給してウエハW表面に酸化膜(膜厚:6~10Å)を形成し、ウエハW表面を親水化する(ステップ11-4)。

上記のようにして、ウエハW表面の酸化膜を除去するエッティング処理、ウエハW表面を洗浄するリノス処理及びウエハW表面に酸化膜を形成する親水化処理を行った後、内チャンバ23を後退させて外チャンバ24内にウエハWをおく。この状態で、ロータ21を高速回転して、ウエハW表面に付着する水分を遠心力によって除去してウエハWの乾燥が行われる(ステップ11-5)。この乾燥工程では、ウエハW表面が親水性であるので、ウエハW表面にウォーターマークが生じる恐れがない。

一方、レジストパターンが形成されないウエハWの場合は、レジストパターンが形成されたウエハWと同様に、エッティング処理(ステップ11-6)された後、リノス処理される(ステップ11-7)。そして、リノス処理を行った後、内チャンバ23を後退させてウエハWを外チャンバ24内におく。この状態で、第4の開閉弁V4が開放してIPA供給源19aから外チャンバ24(乾燥室)内にIPAの蒸気が供給されて、ウエハWの乾燥が行われる(ステップ11-8)。この乾燥工程では、ウエハW表面に付着する水分をIPAの蒸気で置換しながら乾燥するので、ウエハW表面にウォーターマークが生じる恐れがない。なおこの場合、ロータ21を回転させることも可能である。

第三実施形態では、内チャンバ23で処理を行い、外チャンバ24で乾燥のみを行うようにしたが、必ずしもこの方法に限定されるものではない。例えば、内チャンバ23で薬液処理を行い、外チャンバ24でリノス処理と乾燥を行うようにしてもよい。

#### その他の実施形態

上記実施形態では、2つの処理室を連設又は一体化する場合について説明したが、処理室と乾燥室2とを別個に形成して、エッティング処理、リノス処理及び親

水化処理と、乾燥処理とを別の処理部で行うようにしてもよい。

また、処理と乾燥を同じ室で行うことも可能である。つまり、第一、第二実施形態における処理槽1にウエハWを収容した状態で、エッティング処理、 rins処理及び親水化処理を行い、その後、オゾン(O3)水又は rins液(DIW)を排出後又は排出しながら乾燥ガス(N2ガス)を供給して乾燥することも可能である。

また、第三実施形態においては、2つの処理室(内チャンバ23、外チャンバ24)で処理と乾燥を行ったが、1つの処理室に液供給口とIPA蒸気又はIPAとガスの混合ガスの供給口を設ければ、1つの処理室にて処理と乾燥の全工程を行うことができる。

上記実施形態では、基板表面処理装置を単独で使用する場合について説明したが、図12に示す洗浄・乾燥処理システムに組み込んで使用する方が好適である。

上記洗浄・乾燥処理システムは、ウエハWを複数枚例えれば25枚を収納する容器例えばキャリア51を搬入、搬出するための搬入・搬出部52と、ウエハWをエッティング処理、 rins処理及び親水化処理すると共に乾燥処理する処理部53と、搬入・搬出部52と処理部53との間に位置してウエハWの受渡し、位置調整及び姿勢変換等を行うインターフェース部54とで主に構成されている。なお、搬入・搬出部52とインターフェース部54の側方には、空のキャリア51を一時収納するキャリアストック55と、キャリア51をクリーニングするキャリアクリーナ56が配設されている。

上記搬入・搬出部52は、洗浄・乾燥処理装置の一側端部に配置されており、キャリア搬入部52aとキャリア搬出部52bが併設されている。

上記インターフェース部54には、キャリア載置台57が配置されており、このキャリア載置台57と、搬入・搬出部52との間には、キャリア搬入部52aから受け取ったキャリア51をキャリア載置台57又はキャリアストック55上に搬送し、キャリア載置台57上のキャリア51をキャリア搬出部52b又はキャリアストック55へ搬送するキャリア搬送手段58が配設されている。また、インターフェース部54には、処理部53と連なる搬送路59が設けられており、この搬送路59にウエハ搬送手段例えばウエハ搬送チャック60が移動自在に配

設されている。このウエハ搬送チャック60は、キャリア載置台7上のキャリア51内から未処理のウエハWを受け取った後、処理部53に搬送し、処理部53にて処理された処理済みのウエハWをキャリア51内に搬入し得るように構成されている。

### 実験例

ウエハWの表面を親水性にするのに必要な酸化膜の膜厚：6～10Åを生長させるためのオゾン水の濃度を設定するために、酸化膜とオゾン水のリノス処理時間との関係と、オゾン水の濃度とオゾン水立上り時間との関係を調べたところ、図13、図14のような結果が得られた。

上記実験の結果、図13のグラフに示すように、ウエハWの表面を親水性にする酸化膜の膜厚を6～10Åにするのに、オゾン水のリノス処理時間は約1～2分（min）であった。また、図14のグラフに示すように、オゾン水の立上り時間が約1～2分（min）{60～120秒(sec)}のときのオゾン水の濃度は0.5～3ppmであった。したがって、オゾン水の濃度の下限値は0.5ppm程度であればよく、オゾン水の濃度を0.5～10ppmにすれば、レジストを溶解せずにウエハWの表面を親水性にことができる。

なお、酸化膜の膜厚が均一になるには、10Å程度が必要である。したがって、ウエハWの表面の親水性の安定化を図るには、オゾン濃度が3～10ppmである方が好ましい。

また、従来の処理方法とこの発明に係る処理方法の処理効率を比較するために、以下の条件でテストを行った。

#### 条件

##### 1) 比較例1：エッティング処理(DHF)

→リノス処理(DIリノス){900秒}

→IPA蒸気/N<sub>2</sub>ブロー乾燥

##### 2) 比較例2：エッティング処理(DHF)

→リノス処理(DIリノス){900秒}

→N<sub>2</sub>ブロー乾燥(IPA不使用)

##### 3) 実施例：エッティング処理(DHF)

→ リンス処理 (D I リンス) / O 3 水リンス {合計 900 秒}  
→ N 2 ブロー乾燥

ここで、エッチング処理：160秒（エッチング=50Å）、濃度 200:1

D I リンス処理：25リットル/分 900秒

O 3 水リンス処理：12リットル/分 300秒、濃度 5 ppm

ウェハ：8インチウェハ、50枚

乾燥：IPA蒸気 = 40秒 / N 2 = 300秒 N 2 乾燥 = 480秒

とする。

上記条件でウェハW表面に生じるウォーターマークの数を調べたところ、比較例2では、5000以上のウォーターマークが検出された。これに対し、比較例1と実施例では、ウォーターマークは10以下であった。この結果、この発明の処理方法によれば、レジストパターンを崩すことなく、しかもウォーターマークの発生を抑制できることが判った。

## WHAT IS CLAIMED IS :

1. レジストパターンが形成された被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、

前記被処理基板に rins 液を供給して被処理基板表面を洗浄する rins 工程と、

前記被処理基板にオゾン水を供給して被処理基板の表面を親水性にすべく酸化膜を形成する親水化処理工程と、

前記被処理基板表面に付着する水分を除去する乾燥工程と、  
を有することを特徴とする基板表面処理方法。

2. 前記乾燥工程は、前記被処理基板に対して乾燥気体を供給することによって行われることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の基板表面処理方法。

3. 前記乾燥工程は、前記被処理基板を回転することによって行われることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の基板表面処理方法。

4. 上記親水化処理工程におけるオゾン水の濃度が、0.5 ~ 10 ppm であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の基板表面処理方法。

5. レジストパターンが形成された被処理基板とレジストパターンが形成されない被処理基板に分けて別の処理工程を選択して行う基板表面処理方法であって、

レジストパターンが形成された被処理基板の処理は、被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、

前記被処理基板に rins 液を供給して被処理基板表面を洗浄する rins 工程と、  
前記被処理基板にオゾン水を供給して被処理基板の表面を親水性にすべく酸化膜を形成する親水化処理工程と、

前記被処理基板表面に付着する水分を除去する乾燥工程と、を有し、

レジストパターンが形成されない被処理基板の処理は、被処理基板に薬液を供給して被処理基板表面の酸化膜を除去するエッティング工程と、

前記被処理基板にリノン液を供給して被処理基板表面を洗浄するリノン工程と、  
前記被処理基板に乾燥用溶媒を供給して被処理基板表面に付着する水分を除去  
する乾燥工程と、  
を有することを特徴とする基板表面処理方法。

6. 前記レジストパターンが形成された被処理基板の処理における前記乾燥工程  
は、前記被処理基板に対して乾燥気体を供給することによって行われることを特  
徴とする請求の範囲第5項に記載の基板表面処理方法。

7. 前記レジストパターンが形成された被処理基板の処理における前記乾燥工程  
は、前記被処理基板を回転することによって行われることを特徴とする請求の範  
囲第5項に記載の基板表面処理方法。

8. 被処理基板を収容する処理容器と、  
前記処理容器内の前記被処理基板に酸化膜除去用の薬液を供給する薬液供給系  
と、  
前記処理容器内の前記被処理基板に洗浄用のリノン液を供給するリノン液供給  
系と、  
前記処理容器内の前記被処理基板にオゾン水を供給するオゾン水供給系と、  
前記処理容器内の前記被処理基板を乾燥する基板乾燥系と、  
前記処理容器内の前記被処理基板に乾燥用溶媒を供給する乾燥用溶媒供給系と、  
前記処理容器内にレジストパターンが形成された被処理基板を収容するときは、  
前記オゾン水供給系と基板乾燥系とを作動させる作動信号を出力し、前記処理容  
器内にレジストパターンが形成されない被処理基板を収容するときは、前記オゾ  
ン水供給系と基板乾燥系に代えて、前記乾燥用溶媒供給系を作動させる作動信号  
を出力するコントローラと、  
を具備することを特徴とする基板表面処理装置。

9. 前記基板乾燥系は、前記処理容器内に乾燥気体を供給する乾燥気体供給系で

あることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の基板表面処理装置。、

10. 前記リンス液供給系は、洗浄用リンス液の供給源から前記処理容器に接続される供給管を有し、前記薬液供給系は、酸化膜除去用の薬液を貯留する薬液源とこの薬液供給源から前記供給管に接続される薬液管とを有し、前記オゾン水供給系は、オゾン水源とこのオゾン水源から前記供給管に接続されるオゾン水管とを有していることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の基板表面処理装置。

11. 前記基板乾燥系は、前記被処理基板を回転する回転乾燥系であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の基板表面処理装置。、

12. 前記リンス液供給系は、洗浄用リンス液の供給源から前記処理容器に接続される供給管を有し、前記薬液供給系は、酸化膜除去用の薬液を貯留する薬液源とこの薬液供給源から前記供給管に接続される薬液管とを有し、前記オゾン水供給系は、オゾン水源とこのオゾン水源から前記供給管に接続されるオゾン水管とを有していることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の基板表面処理装置。

13. 前記処理容器は、内部で液処理を行う液処理容器と、内部で乾燥処理を行う乾燥処理容器とを含むことを特徴とする請求の範囲第9項に記載の基板表面処理装置。

14. 前記液処理容器の上部に前記乾燥処理容器が配設され、前記液処理容器内の液処理室と前記乾燥処理容器内の乾燥処理室とは、前記液処理容器と前記乾燥処理容器との間に設けられた連通口を通じて接続されていることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の基板表面処理装置。

15. 前記処理容器は、内部で液処理を行う液処理容器と内部で乾燥処理を行う乾燥処理容器とを含むことを特徴とする請求の範囲第11項に記載の基板表面処理装置。

16. 前記液処理容器は、前記乾燥処理容器の内側に挿抜可能に配設され、液処理時には、前記液処理容器が前記被処理基板を収容して液処理を行い、乾燥処理時には、前記液処理容器が前記被処理基板を収容する位置から後退するとともに、前記乾燥処理容器が前記処理基板を収容して乾燥処理を行うことを特徴とする請求の範囲第15項に記載の基板表面処理容器。

## 要 約 書

レジストパターンが形成されたウエハWに薬液であるDHFを供給してウエハW表面の酸化膜をエッチングにより除去し、ウエハWにリノス液を供給してウエハW表面を洗浄し、その後、ウエハWに所定濃度のオゾン水を供給してウエハWの表面を親水性にすべく酸化膜を形成する。そして、ウエハWにN<sub>2</sub>ガス（乾燥気体）を供給してウエハW表面に付着する水分を除去する。これにより、ウエハWに形成されたレジストパターンを崩さず、かつウォーターマークの発生を抑制して品質及び歩留まりの向上を図ることができる。